

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月14日
Date of Application:

出願番号 特願2003-069342
Application Number:

[ST. 10/C] : [J-P-2-0-0-3-069342]

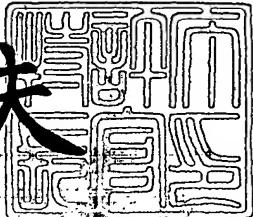
出願人 セントラル硝子株式会社
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2004年 4月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 03G3037

【提出日】 平成15年 3月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C03C 03/04

C03C 03/078

C03C 04/02

C03C 04/12

C03B 08/02

【発明者】

【住所又は居所】 三重県松阪市大口町1510番地 セントラル硝子株式
会社 硝子研究所内

【氏名】 早川 直也

【発明者】

【住所又は居所】 三重県松阪市大口町1510番地 セントラル硝子株式
会社 硝子研究所内

【氏名】 牧田 研介

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市菟道門ノ前31-1-120

【氏名】 横尾 俊信

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治五ヶ庄 京都大学職員宿舎1-113

【氏名】 高橋 雅英

【特許出願人】

【識別番号】 000002200

【氏名又は名称】 セントラル硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013837

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機無機ハイブリッドガラス状物質

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゾルゲル法で生成されたゲル体を溶融することによって得られた有機無機ハイブリッドガラス状物質であって、溶融工程後の熟成工程で400℃以下で熟成されたこと、 $MO - R_2SiO_3/2$ 若しくは $MO - R_2SiO$ （R：有機官能基、M：2価金属）で示される物質を含有することを特徴とする有機無機ハイブリッドガラス状物質。

【請求項2】 請求項1に記載された有機無機ハイブリッドガラス状物質において、MがMg、Ca、Sr、Ba、Snの中から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の有機無機ハイブリッドガラス状物質。

【請求項3】 請求項1に記載された有機無機ハイブリッドガラス状物質において、Nb、Zr、Tiのうち少なくともいずれか一つの酸化物を含有していることを特徴とする有機無機ハイブリッドガラス状物質。

【請求項4】 請求項1に記載された有機無機ハイブリッドガラス状物質において、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Znのうち少なくともいずれか一つの遷移金属イオンを含有していることを特徴とする有機無機ハイブリッドガラス状物質。

【請求項5】 請求項1に記載された有機無機ハイブリッドガラス状物質において、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tmのうち少なくともいずれか一つの希土類金属イオンを含有していることを特徴とする有機無機ハイブリッドガラス状物質。

【請求項6】 請求項1に記載された有機無機ハイブリッドガラス状物質において、有機色素を含有していることを特徴とする有機無機ハイブリッドガラス状物質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゾルゲル法により生成されたゲルを出発材料とする新しいガラス状

物質に関する。

【0002】

【従来の技術】

600℃以下で軟化する材料としては、高分子材料や低融点ガラスなどが有名であり、古くから封着・封止材料、パッシベーションガラス、釉薬など、多くのところで用いられてきた。高分子材料と低融点ガラスでは、その諸物性が異なるので、その使用できる環境に応じて使い分けられてきた。一般的には、耐熱性や気密性能が優先される場合にはガラスが、耐熱性や気密性能以外の特性が優先される分野では高分子材料に代表される有機材料が使われてきた。しかし、昨今の技術進歩に伴い、これまで要求されなかった特性も着目され、その特性をもった材料の開発が期待されている。

【0003】

このため、耐熱性や気密性能を増能させた高分子材料や、軟化領域を低温化させたガラスいわゆる低融点ガラスの開発が積極的になされている。特に、耐熱性や気密性能が要求される電子材料市場において、PbO-SiO₂-B₂O₃系あるいはPbO-P₂O₅-SnF₂系ガラスなどに代表される低融点ガラスは、電子部品の封着、被覆などの分野で不可欠の材料となっている。また、低融点ガラスは高温溶融ガラスに比べ、その成形加工に要するエネルギーひいてはコストを抑えられるため、省エネルギーに対する昨今の社会的要請とも合致している。さらに、光機能性能の有機物を破壊しない温度で溶融することが可能ならば、光機能性有機物含有（非線形）光学材料のホストとして光スイッチなどの光情報通信デバイスなどへの応用が期待される。このように、一般的な溶融ガラスの特徴である耐熱性や気密性能を有し、かつ高分子材料のように種々の特性を得やすい材料は多くの分野で要望され、特に低融点ガラスにその期待が集まっている。さらに、有機無機ハイブリッドガラスも低融点ガラスの一つとして着目されている。

【0004】

低融点ガラスでは、例えば、Sn-Pb-P-F-O系ガラス（例えば、非特許文献1参照）に代表されるTickガラスが有名であり、100℃前後にガラス転移点を持ち、しかも優れた耐水性を示すので、一部の市場では使われてきている

。しかしながら、この低融点ガラスはその主要構成成分に鉛を含むので、昨今の環境保護の流れから代替材料に置き換える必要性がでてきている。さらには、Tickガラスに対する要求特性も大きく変化していると同時に、その要望も多様化している。

【0005】

一般的なガラスの製造方法としては、溶融法と低温合成法が知られている。溶融法はガラス原料を直接加熱することにより溶融してガラス化させる方法で、多くのガラスがこの方法で製造されており、低融点ガラスもこの方法で製造されている。しかし、低融点ガラスの場合、融点を下げるために、鉛やアルカリ、ビスマスなどの含有を必要とするなど、構成できるガラス組成には多くの制限がある。

【0006】

一方、非晶質バルクの低温合成法としては、ゾルゲル法、液相反応法及び無水酸塩基反応法が考えられている。ゾルゲル法は金属アルコキシドなどを加水分解一重縮合し、500℃を超える温度（例えば、非特許文献2参照）、通常は700～1600℃で熱処理することにより、バルク体を得ることができる。しかし、ゾルゲル法で作製したバルク体を実用材料としてみた場合、原料溶液の調製時に導入するアルコールなど有機物の分解・燃焼、又は有機物の分解ガス若しくは水の加熱過程における蒸発放出などのために多孔質となることが多く、耐熱性や気密性能には問題があった。このように、ゾルゲル法によるバルク製造ではまだ多くの問題が残っており、特に低融点ガラスをゾルゲル法で生産することはなされていない。

【0007】

さらに、液相反応法は収率が低いために生産性が低いという問題の他、反応系にフッ酸などを用いることや薄膜合成が限度とされていることなどから、現実的にバルク体を合成する手法としては不可能に近い状態にある。

【0008】

無水酸塩基反応法は、近年開発された手法であり、低融点ガラスの一つである有機無機ハイブリッドガラスの製作も可能（例えば、非特許文献3参照）である

が、まだ開発途上であり、すべての低融点ガラスが製作できているわけではない。

【0009】

したがって、多くの低融点ガラスの製造は、低温合成法ではなく、溶融法により行われてきた。このため、ガラス原料を溶融する都合上からそのガラス組成は制限され、生産できる低融点ガラスとなると、その種類は極めて限定されていた。

【0010】

なお、現時点では耐熱性や気密性能から、低融点ガラスが材料として有力であり、低融点ガラスに代表される形で要求物性が出されることが多い。しかし、その材料は低融点ガラスにこだわるものではなく、要求物性が合致すれば、ガラス以外の低融点あるいは低軟化点物質で大きな問題はない。

【0011】

公知技術をみれば、ゾルゲル法による石英ガラス纖維の製造方法（例えば、特許文献1参照）が、ゾルゲル法による酸化チタン纖維の製造方法（例えば、特許文献2参照）が、さらにはゾルゲル法による半導体ドープマトリックスの製造方法（例えば、特許文献3参照）が開示されている。また、溶融法によるP₂O₅—TeO₂—ZnF₂系低融点ガラスが開示されている（例えば、特許文献4参照）。

【0012】

【特許文献1】

特開昭62-297236号公報

【特許文献2】

特開昭62-223323号公報

【特許文献3】

特開平1-183438号公報

【特許文献4】

特開平7-126035号公報

【非特許文献1】

P.A. Tick, Physics and Chemistry of Glasses, 14, 1140(1989).

【非特許文献2】

神谷寛一、作花清夫、田代憲子, 窯業協会誌, 618-618, 84(1976).

【非特許文献3】

高橋雅英、新居田治樹、横尾俊信, New Glass, 8-14, 17(2002).

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

多くの低軟化点材料、特に低融点ガラスの製造は、溶融法により行われてきた。このため、そのガラス組成には多くの制限があり、ガラス原料を溶融する都合上、生産できる低融点ガラスは極めて限られていた。

【0014】

一方、低温合成法のゾルゲル法で製造した場合、緻密化のために500℃以上の処理温度が必要となるが、その温度で処理すると低融点ガラスとはならないので、結果として耐熱性や気密性能の良好な低融点ガラスを得ることはできなかった。特に、電子材料分野では、厳しい耐熱性や気密性能と低融点化に対応する低融点ガラスはなかった。さらに、耐熱性や気密性能を満足するガラス以外の低融点材料もこれまで見出されていない。

【0015】

特開昭62-297236号公報、特開昭62-223323号公報及び特開平1-183438号公報で開示された方法は、高温溶融でのみ対応可能であった材料生産を低温でも可能としたという功績はあるが、低融点ガラスを製造することはできない。また、ゾルゲル処理後には、500℃以上での処理も必要である。一方、特開平7-126035号公報の方法では、転移点が3百数十℃のガラスを作製できることが開示されている。しかし、それ以下の転移点をもつガラスを鉛やビスマスなどを始めとする低融点化材料なしで製作した例はこれまでなかった。

【0016】

すなわち、従来は、耐熱性や気密性能と低融点特性を同時に満たし、さらには着色又は蛍光発色するガラス状物質はなかった。また、ガラス以外の材料でもこのような特性を満たすものはなかった。

【0017】**【課題を解決するための手段】**

本発明は、ゾルゲル法で生成されたゲル体を溶融することによって得られた有機無機ハイブリッドガラス状物質であって、溶融工程後の熟成工程で400℃以下で熟成されたこと、 $MO-R_2SiO_3/2$ 若しくは $MO-R_2SiO$ （R：有機官能基、M：2価金属）で示される物質を含有する有機無機ハイブリッドガラス状物質である。

【0018】

また、本発明は、上記の有機無機ハイブリッドガラス状物質において、MがMg、Ca、Sr、Ba、Snの中から選ばれた少なくとも1種である有機無機ハイブリッドガラス状物質である。

【0019】

また、本発明は、上記の有機無機ハイブリッドガラス状物質において、Nb、Zr、Tiのうち少なくともいずれか一つの酸化物を含有している有機無機ハイブリッドガラス状物質である。

【0020】

また、本発明は、上記の有機無機ハイブリッドガラス状物質において、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Znのうち少なくともいずれか一つの遷移金属イオンを含有している有機無機ハイブリッドガラス状物質である。

【0021】

また、本発明は、上記の有機無機ハイブリッドガラス状物質において、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tmのうち少なくともいずれか一つの希土類金属イオンを含有している有機無機ハイブリッドガラス状物質である。

【0022】

また、本発明は、上記の有機無機ハイブリッドガラス状物質において、有機色素を含有している有機無機ハイブリッドガラス状物質である。

【0023】

この有機無機ハイブリッドガラス状物質は、低融点ガラス材料、光導波路、萤

光体や光触媒などの光機能性材料、湿式太陽電池や電子材料基板などの封止材等に使うことができる。また、光ファイバーなどの機能性纖維や機能性薄膜にも使うことができる。さらに、他の材料と組み合わせることにより、又は単独でも、建築材料、車両材料など、多くの応用が可能である。

【0024】

【発明の実施形態】

本発明は、ゾルゲル法で生成されたゲル体を溶融することによって得られた有機無機ハイブリッドガラス状物質であって、溶融工程後の熟成工程で400℃以下で熟成されたこと、及び $MO - R_2SiO_3/2$ 若しくは $MO - R_2SiO$ （R：有機官能基、M：2価金属）で示される物質を含有する有機無機ハイブリッドガラス状物質である。すなわち、従来から行われてきたゾルゲル法と異なり、溶融工程が必須である。さらに、その溶融工程後の熟成工程で400℃以下で熟成されたこと、及び $MO - R_2SiO_3/2$ 若しくは $MO - R_2SiO$ （R：有機官能基、M：2価金属）で示される物質を含有する有機無機ハイブリッドガラス状物質である。

【0025】

有機官能基Rは、アルキル基やアリール基が代表的である。アルキル基としては、直鎖型でも分岐型でもさらには環状型でも良い。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基（n-、i-）、ブチル基（n-、i-、t-）、ペンチル基、ヘキシル基（炭素数：1～20）などが挙げられ、特に好ましいのはメチル基とエチル基である。さらに、アリール基としては、フェニル基、ピリジル基、トリル基、キシリル基などがあり、特に好ましいのはフェニル基である。当然ながら、有機官能基は上述のアルキル基やアリール基に限定されるものではない。

【0026】

出発原料は金属アルコキシド、金属アセチルアセトナート、金属カルボキシレート、硝酸塩、金属水酸化物、又は金属ハロゲン化物であり、先ずゾルゲル法によりゲル体を製作する。この出発原料は、上記以外でも、ゾルゲル法で使われているものであれば問題はなく、上記の出発原料に限定されない。但し、このゲル

体の作製は重要な最初の工程である。

【0027】

その得られたゲル体を加熱し、溶融状態とすることが次の重要な工程である。これまでのゾルゲル法では、ゲル体を溶融するという概念はほとんどなく、そのまま焼結工程に入っていた。ゲル体をそのまま焼結した場合、例えば透明状材料を得ることはできるが、融点の低い材料を得ることはできない。なお、ゲル体作製後、重縮合させるために乾燥工程を入れることが多いが、この場合、必須ではない。

【0028】

前記の溶融工程の後に、熟成工程に入ることが本製造法の特徴である。この熟成工程も極めて重要である。従来から行われてきたゾルゲル法では、前記の溶融工程がないため、当然ながらその後の熟成工程もない。しかし、溶融工程をもつたとしても、その後の熟成工程を経なければ、所望のガラス状物質を得ることはできない。単に溶融しただけでは系内に反応活性な水酸基(−OH)が残留しており、これを冷やし固めたとしても、その残留した水酸基(−OH)が加水分解−脱水縮合を起こして、結果的にクラックが生じたり、破壊したりする。

【0029】

熟成工程が400℃以下の温度で処理することは重要である。400℃を超えると、熱分解する THERE あり、安定した有機無機ハイブリッドガラス状物質を得ることは難しくなる。望ましくは、100℃以上300℃以下である。さらに、この熟成温度は、溶融下限温度よりも低い温度では効果がない。一般的には、溶融下限温度～(溶融下限温度+150℃)程度が望ましい。さらに、熟成に要する時間は5分以上必要である。熟成時間は、その処理量、処理温度及び反応活性な水酸基(−OH)の許容残留量により異なるが、一般的には5分未満では満足できるレベルに到達することは極めて難しい。また、長時間では生産性が下がっていくので、望ましくは10分以上1週間以内である。

【0030】

なお、加熱による溶融工程若しくは熟成工程において、不活性雰囲気下で行ったり、減圧下で行なうと時間が短縮できる傾向にある。また、マイクロ波加熱も

有効である。

【0031】

MO-R₂SiO_{3/2}若しくはMO-R₂SiO₃ (R: 有機官能基、M: 2価金属) で示される物質を含有する有機無機ハイブリッドガラス状物質である。このガラス系は極めて重要であり、このガラス系の物質が存在することにより、耐熱性及び気密性能と低融点化という両立させるのに極めて難しい特性を同時に満足させることができる。

【0032】

さらに、2価金属MがMg、Ca、Sr、Ba、Snの中から選ばれた少なくとも1種であることは重要であり、特にSnが望ましい。

【0033】

また、上記の有機無機ハイブリッドガラス状物質の物性や着色を変えることも可能となる。例えば、Nb、Zr、Tiなどを酸化物として導入することにより耐水性などのガラス物性を向上させた有機無機ハイブリッドガラス状物質とすることもできるし、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Znなどの遷移金属イオンを導入して、種々の物性を変化させた有機無機ハイブリッドガラス状物質とすることもできる。さらには、希土類イオン (Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tmなど) や有機色素も含有させ、着色又は蛍光発色する有機無機ハイブリッドガラス状物質とすることもできる。

【0034】

【実施例】

以下、実施例に基づき、述べる。

(実施例1)

出発原料には金属アルコキシドのフェニルトリエトキシシラン (PhSi(OEt)₃) とエチルトリエトキシシラン (EtSi(OEt)₃) の混合系を用い。その比は8:2とした。容器中でフェニルトリエトキシシランとエチルトリエトキシシランに水、エタノール、触媒である塩酸の他、塩化スズを加え、室温で2時間攪拌し、ゲル化させた。その後、約100°Cで乾燥し、そのゲル体を110°Cで1時間溶融し、それに引き続いて180°Cで3日間熟成することにより透明状物質を得た。

【0035】

10°C/minで昇温したTMA測定での収縮量変化から軟化挙動開始点を求め、その開始温度を軟化温度としたところ、この物質の軟化温度は140°Cであった。また、Nicolet社の赤外吸収スペクトロメーターAVATOR360型及びJ O E L社の磁気共鳴測定装置CMX-400型でケイ素ユニットが存在していることを確認した。不規則網目構造を有していたことも考慮すると、今回得た透明状物質は有機無機ハイブリッドガラス構造をとる物質、すなわち有機無機ハイブリッドガラス状物質である。

【0036】

この有機無機ハイブリッドガラス状物質の気密性能をみるために、得られた有機無機ハイブリッドガラス状物質の中に有機色素メチレンブルーを入れ、1ヶ月後の染み出し状態を観察した。この結果、染み出しは全く認められず、気密性能を満足していることが分かった。また、100°Cの雰囲気下に300時間置いたこの有機無機ハイブリッドガラス状物質の転移点を測定したが、その変化は認められず、耐熱性にも問題がないことが確認された。さらに、得られた有機無機ハイブリッドガラス状物質を1ヶ月間、大気中に放置したが、特に変化は認められず、化学的耐久性に優れていることも確認できた。

【0037】

(実施例2)

実施例1とほぼ同様の原料を使い、ほぼ同様の処理方法で、色のついた物質を得た。ここでは有機色素ローダミンを原料の中に入れ、着色を試みた。

【0038】

この物質の軟化温度は140°Cであり、ほぼ均一な状態で着色ができた。また、Nicolet社の赤外吸収スペクトロメーターAVATOR360型及びJ E O L社の磁気共鳴測定装置CMX-400型でケイ素ユニットが存在していることを確認した。不規則網目構造を有していたことも考慮すると、今回得た透明状物質は有機無機ハイブリッドガラス構造をとる物質、すなわち有機無機ハイブリッドガラス状物質である。

【0039】

この有機無機ハイブリッドガラス状物質の気密性能をみるため、得られたガラス状物質の中にローダミンとは別の有機色素メチレンブルーを入れ、1ヶ月後の染み出し状態を観察した。この結果、染み出しは全く認められず、気密性能を満足していることが分かった。また、100℃の雰囲気下に300時間置いたこの有機無機ハイブリッドガラス状物質の転移点を測定したが、その変化は認められず、耐熱性にも問題がないことが確認された。さらに、得られた有機無機ハイブリッドガラス状物質を1ヶ月間、大気中に放置したが、特に変化は認められず、化学的耐久性に優れていることも確認できた。

【0040】

(実施例3)

実施例1とほぼ同様の原料を使い、同様の処理方法で、透明状物質を得た。但し、ここではErを塩化物の形で原料の中に入れ、蛍光発光を試みた。

【0041】

この透明状物質の軟化温度は82℃であり、暗闇で観察したところ、380nmの光で励起するとガラス状全体できれいに緑色蛍光発色していることが確認できた。また、Nicolet社の赤外吸収スペクトロメーターAVATOR360型及びJ EOL社の磁気共鳴測定装置CMX-400型でケイ素ユニットが存在していることを確認した。不規則網目構造を有していたことも考慮すると、今回得た透明状物質は有機無機ハイブリッドガラス構造をとる物質、すなわち有機無機ハイブリッドガラス状物質である。

【0042】

この有機無機ハイブリッドガラス状物質の気密性能をみるため、有機色素メチレンブルーを入れ、1ヶ月後の染み出し状態を観察した。この結果、染み出しは全く認められず、気密性能を満足していることが分かった。また、100℃の雰囲気下に300時間置いたこの有機無機ハイブリッドガラス状物質の転移点を測定したが、その変化は認められず、耐熱性にも問題がないことが確認された。さらに、得られた有機無機ハイブリッドガラス状物質を1ヶ月間、大気中に放置したが、特に変化は認められず、化学的耐久性に優れていることも確認できた。

【0043】

(比較例 1)

実施例 1 とほぼ同様の原料を用い、容器中でフェニルトリエトキシシランとエチルトリエトキシシランに水、エタノール、触媒である塩酸の他、塩化スズを加え、室温で 2 時間攪拌し、ゲル化させた。その後、約 100℃で乾燥し、そのゲル体を 600℃で焼成した。

【0044】

この結果、得られた物質は 800℃でも軟化せず、低融点物質とは言えなかつた。

【0045】

(比較例 2)

実施例 2 とほぼ同様の原料を用い、容器中でフェニルトリエトキシシランとエチルトリエトキシシランに水、エタノール、触媒である塩酸の他、塩化スズを加え、室温で 2 時間攪拌し、ゲル化させた。その後、そのゲル体を約 100℃で乾燥し、それに引き続いて 500℃で焼成した。

【0046】

この結果、得られた物質は 800℃でも軟化せず、低融点物質とは言えなかつた。また、黒化しており、実施例 2 のような着色というよりも汚く変化していた。

【0047】

(比較例 3)

実施例 2 とほぼ同様の原料を用い、ゾ容器中でフェニルトリエトキシシランとエチルトリエトキシシランに水、エタノール、触媒である塩酸の他、塩化スズを加え、室温で 2 時間攪拌し、ゲル化させた。その後、約 100℃で乾燥後、450℃で焼成した。

【0048】

この結果、得られた物質は 800℃でも軟化せず、低融点物質とは言えなかつた。また、蛍光発色がないことを確認した。

【0049】

【発明の効果】

本発明によれば、これまで製作することが極めて難しいとされてきた低軟化性を有し、かつ耐熱性と気密性能のあるガラス状物質を得ることができ、さらには着色する又は蛍光発色するガラス状物質を得ることができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来は、耐熱性や気密性能と低融点特性を同時に満たし、さらには着色又は蛍光発色するガラス状物質はなかった。

【解決手段】 ゾルゲル法で生成されたゲル体の溶融で得られた有機無機ハイブリッドガラス状物質であって、溶融工程後の熟成工程で400℃以下で熟成されたこと、及び $MO - R_2SiO_3/2$ 若しくは $MO - R_2SiO$ （R：有機官能基、M：2価金属）で示される物質を含有する有機無機ハイブリッドガラス状物質。MがMg、Ca、Sr、Ba、Snの中から選ばれた少なくとも1種、及びNb、Zr、Tiの酸化物、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Znの遷移金属イオン、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tmの希土類金属イオンの少なくとも1種類、又は有機色素を含有している有機無機ハイブリッドガラス状物質。

【選択図】 なし

特願 2003-069342

出願人履歴情報

識別番号 [000002200]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
氏 名 セントラル硝子株式会社